

УДК 536.46

КОНВЕКТИВНЫЙ РЕЖИМ ГОРЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННОЙ СМЕСИ $Ti + 0.5C$. ОБЛАСТЬ СУЩЕСТВОВАНИЯ И ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

Б. С. Сеплярский, Р. А. Кочетков, Т. Г. Лисина

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова РАН
142432 Черногловка, sepl@ism.ac.ru

Исследованы режимы горения гранулированной смеси $Ti + 0.5C$ при изменении расхода спутного потока азота. На основе экспериментальных данных определены параметры газового потока, отвечающие переходу от кондуктивного к конвективному режиму распространения волны горения, который характеризуется более сильной зависимостью скорости горения от величины газового потока. Предложена простая модель для расчета скорости горения в конвективном режиме и разработан метод определения границы между режимами. В соответствии с этой моделью скорость горения зависит не только от температуры горения смеси, но и от температуры воспламенения компонентов смеси в потоке активного газа.

Ключевые слова: горение, гранулирование, смесь $Ti + 0.5C$, поток газа, конвективный теплоперенос, механизм горения, переход между режимами горения.

DOI 10.15372/FGV20190307

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к процессу получения карбонитрида титана $TiC_{0.5}N_{0.5}$ обусловлен уникальным сочетанием его физико-химических свойств: высокими значениями твердости и модуля упругости, а также химической стойкости в агрессивных средах, востребованных в производстве безвольфрамовых твердых сплавов и защитных покрытий. Эффективным способом его синтеза является горение смеси титана с сажей в потоке азота [1].

Представления о протекании синтеза в смеси $Ti + 0.5C$ в потоке активного и инертного газа получили дальнейшее развитие после появления экспериментов по горению гранулированных смесей [2, 3]. Показано, что грануляция СВС-смесей изменила иерархию масштабов в структуре активной смеси, доступность реагентов, влияние внешних газовых потоков и примесных газов, что позволило по-новому взглянуть на стадии горения и механизмы, определяющие продукты горения на каждой стадии. Установлено, что в отсутствие потока газа распространение фронта горения идет кондуктивным путем, от гранулы к грануле. При наличии спутного потока газа добавляется перенос тепла газовым потоком. Для описа-

ния такого процесса применяется классическая теория фильтрационного горения [4]. Однако наблюдавшееся для гранулированных смесей увеличение скорости спутного потока как активного (азот), так и инертного (аргон) газа значительно превышало теоретические оценки по теории фильтрационного горения [3]. Эти оценки, а также экспериментальные результаты [2, 3] дают основание предполагать, что кондуктивный режим, описанный классической теорией горения, предполагающей полный прогрев смеси в волне горения, уже при перепадах давления меньше 1 атм может смениться другим, который мы далее будем называть конвективным режимом горения. Отличительные признаки конвективного режима: скорость горения в потоке активного газа значительно превышает скорость горения в потоке инертного даже для стехиометрической смеси $Ti + C$, время прогрева гранулы намного больше времени сгорания, т. е. к моменту воспламенения лишь поверхность гранул прогревается газовым потоком.

Попытка теоретически выявить определяющие параметры процесса и объяснить закономерности горения гибридных систем при продуве активного газа предпринята в [5]. В предположении полного прогрева конденсированной фазы и отсутствия распределения температуры по объему частиц был сделан вывод, что

переход от кондуктивного механизма к конвективному возможен лишь при очень большой скорости газа. Это предположение не соответствует условиям протекания синтеза в гранулах. Действительно, в работе [3] для перепадов давления 1 атм и выше, обеспечивающих высокие скорости горения, время тепловой релаксации гранул $Ti + C$ было в $2 \div 5$ раз меньше времени прохождения фронта по грануле. Таким образом, в настоящее время теория горения конденсированных сред в потоке газа не объясняет экспериментально обнаруженных особенностей горения гранулированных систем, в частности, сильную зависимость скорости горения от величины потока газа.

Цель данного исследования — определить области реализации кондуктивного и конвективного режимов горения смеси $Ti + 0.5C$ в зависимости от расхода спутного потока азота и избыточного давления газа и разработать приближенный метод расчета параметров газового потока в области изменения режимов горения, основанный на экспериментальных данных.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Экспериментальная установка, исходные вещества (см. табл. 1) и метод приготовления гранул идентичны описанным в работах [2, 3], за исключением того, что в данной работе для перемешивания смеси использовались стальные шары. Для теоретического расчета коэффициента теплообмена необходимо знать массовый расход газа, поэтому сначала определялась зависимость объемного расхода газа перед сжиганием от избыточного давления на верхнем торце засыпки. Измерялся объемный

Таблица 1
Исходные вещества и материалы

Вещество	Марка	Размеры частиц, мкм	
		до 50 % (мас.)	до 90 % (мас.)
Титан	ПТМ	<50	<85
Сажа	П-803	<2.5	<4
Аргон	1 сорт (99.987 %)	—	—
Азот	1 сорт (99.987 %)	—	—

4%-й спиртовой раствор поливинилбутирала SD-4

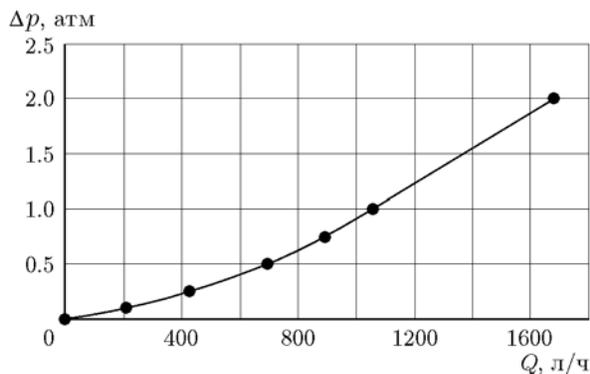


Рис. 1. Зависимость избыточного давления азота от объемного расхода азота

расход азота Q через поперечное сечение засыпки шихты площадью $s = 2 \text{ см}^2$ при изменении давления азота на верхнем торце образца от 1 до 2 атм. Результаты представлены на рис. 1. Перепад давления Δp определялся как разность показаний датчиков в точках начала входной и конца выходной газовых магистралей. Так как во входной магистрали не было дополнительных сопротивлений, давление на верхнем торце образца совпадало с давлением на входе в установку. Выходная магистраль содержит фильтр для предотвращения засорения датчиков и вакуумного насоса продуктами горения, поэтому давление газа на нижнем торце образца могло незначительно отличаться от измеряемого давления на конце выходной магистрали. Точность измерений не превышала 10 %.

Затем были проведены эксперименты по определению скорости фронта горения смеси $Ti + 0.5C$ в спутном потоке азота в зависимости от расхода газа. Средние значения скорости горения u представлены на рис. 2 (кривая 1). Разброс экспериментальных данных не превышал 12 %.

Как видно из рис. 2, во всем диапазоне расхода газа скорость горения в потоке азота выше, чем без потока. Кроме того, в области расхода $Q \approx 700 \text{ л/ч}$ наблюдается отчетливое изменение характера зависимости, а именно: с увеличением расхода газа скорость горения растет быстрее. Поскольку известно, что теория фильтрационного горения [4] связывает увеличение скорости горения со скоростью потока газа, можно попытаться объяснить такой прирост скорости в рамках теории фильтрационного горения.

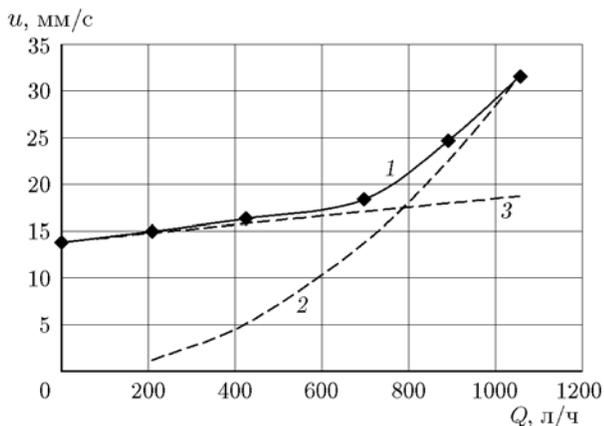


Рис. 2. Сравнение экспериментальной зависимости скорости горения от объемного расхода азота (точки 1) с расчетами по теории фильтрационного горения (кривая 2) и по модели конвективного режима (кривая 3)

В соответствии с теорией фильтрационного горения скорость фронта u в спутном потоке газа можно представить в виде

$$u = u_0 + \frac{c_g G_m}{c_s \rho_s} = u_0 + \frac{c_g \rho_g Q}{s c_s \rho_s}. \quad (1)$$

Здесь u_0 — скорость горения в отсутствие потока газа, $G_m = \rho_g Q/s$ — удельный массовый расход втекающего газа при объемном расходе Q через сечение образца площадью s , ρ_g — плотность газа, c_g — удельная теплоемкость втекающего газа, c_s — удельная теплоемкость пористого вещества, ρ_s — насыпная плотность смеси. При расчете прироста скорости горения смеси Ti + 0.5C в потоке азота использованы следующие данные: $s = 2 \text{ см}^2$, $c_s = 540 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$, $c_g = 1215 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$, $\rho_g = 1.21 \text{ кг}/\text{м}^3$, а также экспериментально измеренные значения $\rho_s = 800 \text{ кг}/\text{м}^3$ и $u_0 = 13.8 \text{ мм}/\text{с}$. Результаты расчета скорости по теории фильтрационного горения [4] показаны на рис. 2 (кривая 2). Отметим, что значения, вычисленные по формуле (1), дают верхнюю оценку скорости горения гранулированных смесей, так как при расчетах использовались значения плотности азота и теплоемкости титана при комнатной температуре. Как видно из рисунка, расчетные данные хорошо соответствуют экспериментальным при $Q < 600 \text{ л}/\text{ч}$ ($\Delta p < 0.5 \text{ атм}$) и значительно меньше экспериментальных при дальнейшем увеличении расхода газа. Следовательно, полученные в экспериментах прибавки скорости горения при боль-

ших значениях расхода азота нельзя считать вызванными фильтрующимся потоком азота в предположении полного прогрева гранулированной смеси.

На возможность реализации конвективного режима горения в области $0.5 \leq \Delta p \leq 1 \text{ атм}$ указывает сравнение времени сгорания частицы и времени ее прогрева. Чтобы оценить время сгорания гранулы t_{comb} , надо характерный размер гранулы ($d = 1 \text{ мм}$) разделить на определенное в эксперименте значение скорости распространения фронта горения:

$$t_{comb} = d/u. \quad (2)$$

При изменении Δp в диапазоне $0.5 \div 1 \text{ атм}$ скорость горения изменяется от 18.3 до 31.6 мм/с. Соответствующее время сгорания гранулы t_{comb} уменьшается с 0.0545 до 0.0316 с. Время прогрева частицы

$$t_h = r^2/a, \quad (3)$$

где r — радиус частицы ($r = d/2$), a — коэффициент температуропроводности (принимается равным $10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$). Подставляя указанные значения параметров смеси, получаем $t_h = 0.25 \text{ с}$. Видно, что для гранулированной смеси Ti + 0.5C в области $0.5 \leq \Delta p \leq 1 \text{ атм}$ характерное время прогрева гранулы намного превышает время прохождения фронта волны горения по грануле. Это позволяет сделать вывод, что поток активного газа поджигает гранулы с поверхности. Таким образом, поток азота играет ведущую роль в механизме распространения волны горения, т. е. при горении смеси Ti + 0.5C в указанной области параметров газового потока ($Q > 700 \text{ л}/\text{ч}$, $0.5 < \Delta p < 1 \text{ атм}$) реализуется конвективный режим. Скорость горения смеси в конвективном режиме рассчитывается следующим образом.

Вначале определяется коэффициент теплообмена гранулированной смеси с азотом. Теплообмен пористого вещества с газовым потоком (коэффициент теплообмена α_h) описывается следующими соотношениями [7]:

$$\alpha_h = \text{Nu} \lambda_g / d; \quad (4)$$

$$\text{Nu} = \frac{\text{RePr}^{1/3} \psi(\varepsilon)}{4}, \quad \text{Re} = \frac{G_m d}{(1 - \varepsilon) \mu}, \quad \text{Pr} = \frac{c_g \mu}{\lambda_g},$$

$$\psi(\varepsilon) = 0.508 - 0.56(1 - \varepsilon), \quad \varepsilon < 0.4, \quad (5)$$

Таблица 2
Коэффициенты теплообмена гранулированной смеси
Ti + 0.5C при разных расходах азота

Δp , атм	Q , л/ч	α_h , Вт/(м ² ·К)	$\alpha_h^* = F\alpha_h$, Вт/(м ² ·К)
0.1	210	66	593
0.25	425	134	1 200
0.5	694	219	1 990
0.75	890	281	2 513
1	1 055	333	2 979

$$\psi(\varepsilon) = 1 - 1.164(1 - \varepsilon)^{2/3}, \quad \varepsilon > 0.4.$$

Здесь Nu, Re, Pr — числа Нуссельта, Рейнольдса и Прандтля соответственно, λ_g — коэффициент теплопроводности азота, μ — динамическая вязкость, $0 < \varepsilon < 1$ — открытая пористость конденсированной среды. Подстановка выражений (5) в (4) дает формулу для расчета коэффициента теплообмена:

$$\alpha_h = G_m c_g \text{Pr}^{-2/3} (1 - \varepsilon)^{-1} \psi(\varepsilon) / 4. \quad (6)$$

Значение ε принималось равным 0.5, число Прандтля для азота при температуре 1 273 К и давлении 1 атм равно 0.8. Расчеты проводились для расхода газа, соответствующего избыточному давлению 0.1 ÷ 1 атм. Результаты расчета α_h приведены в табл. 2.

Рассмотрим, насколько результаты теоретического расчета применимы к исследуемой смеси. Оценим коэффициент теплообмена α_h^* между фильтрующимся газом для смеси Ti + 0.5C при перепаде давления $\Delta p = 1$ атм, применяя методику, описанную в [3]. Так как время зажигания меньше времени сгорания и намного меньше характерного времени прогрева гранулы, то для оценки α_h^* можно пользоваться моделью полубесконечного тела.

Выражение для температуры поверхности полубесконечного тела $T(0, t)$ при граничных условиях 3-го рода имеет вид [6]

$$\frac{T(0, t) - T_0}{T_g - T_0} = 1 - \varphi(H\sqrt{at}), \quad (7)$$

где T_0 — начальная температура тела, T_g — температура нагретого газа, $\varphi(\omega) = \exp(\omega^2)(1 - \text{erf}(\omega))$ — табличная функция, $H = \alpha_h^* / \lambda_c$, λ_c — коэффициент теплопроводности

гранулы, а время воспламенения t будем считать равным времени сгорания гранулы t_{comb} (оценка сверху).

Так же как и в работах [2, 3], будем считать, что воспламенение гранулы в потоке азота происходит при нагреве поверхности до температуры фазового перехода титана, т. е. до 1 155 К. Для простоты расчетов будем считать эту температуру равной 1 200 К. Для смеси Ti + 0.5C в качестве T_g берем полученное в [3] значение эффективной температуры газа 2 600 К. Важно отметить, что коэффициент теплообмена и, следовательно, скорость горения в конвективном режиме зависят не только от максимальной температуры горения, как это имеет место в классической теории [4], но и от температуры воспламенения гранулы.

Подставляя в левую часть (2) значения $T(0, t) = 1 200$ К, $T_0 = 300$ К и $T_g = 2 600$ К, находим

$$\varphi(H\sqrt{at_{comb}}) = 0.47.$$

По данным таблиц этому значению функции соответствует значение аргумента

$$H\sqrt{at_{comb}} = 0.53. \quad (8)$$

Из (8) следует

$$\alpha_h^* = 0.53\lambda_c / \sqrt{at_{comb}}. \quad (9)$$

При $\lambda = 1$ Вт/(м·К), $a = 10^{-2}$ см²/с и вычисленном по формуле (2) времени сгорания $t_{comb} = 3.16 \cdot 10^{-2}$ с (при $\Delta p = 1$ атм, $u = 31.6$ мм/с) искомый коэффициент теплообмена составляет $\alpha_h^* = 2 979$ Вт/(м²·К). Это значение близко к рассчитанному в [3] для смеси Ti + 0.5C — 2 700 Вт/(м²·К). Различие объясняется отличием скоростей горения смесей разных партий при $\Delta p = 1$ атм, полученных в настоящем эксперименте и в работе [3] — 31.6 и 28 мм/с соответственно.

Коэффициент теплообмена $\alpha_h^* = 2 979$ Вт/(м²·К), рассчитанный на основе экспериментальных данных по формулам (7)–(9), примерно в девять раз больше значения $\alpha_h = 333$ Вт/(м²·К), вычисленного по формулам (4)–(6) для прогрева пористой среды фильтрующимся потоком газа (см. табл. 2). Такое сильное отличие может быть связано с шероховатостью поверхности и более плотной укладкой гранул смеси. На фотографии (рис. 3) видно, что гранулы Ti +

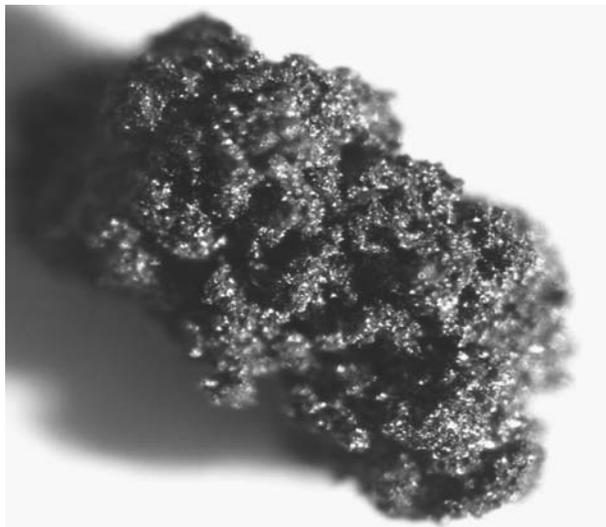


Рис. 3. Фотография гранулы смеси Ti + 0.5C

0.5C имеют неправильную форму и развитую шероховатую поверхность. Из-за неровности поверхности возможно локальное повышение коэффициента теплообмена [8, 9], поэтому поток горячего газа вызывает быстрый прогрев поверхностного слоя и зажигание гранулы.

При дальнейших расчетах будем считать, что формулы (4)–(6) правильно отражают качественную зависимость коэффициента теплообмена от расхода газа. Тогда эффективные коэффициенты теплообмена α_h^* для других расходов при $\Delta p < 1$ можно вычислить по формуле

$$\alpha_h^* = F\alpha_h, \quad (10)$$

где $F = \alpha_h^*/\alpha_h$ при $\Delta p = 1$. Значения эффективных коэффициентов теплообмена α_h^* для каждого массового расхода азота приведены в табл. 2.

По известному коэффициенту теплообмена гранул с потоком азота можно определить расчетное время сгорания гранулы для каждого расхода, пользуясь формулой (9). Зная время сгорания гранул и используя выражение (2), можно получить скорость горения смеси в зависимости от расхода газа. Результаты расчета приведены на рис. 2 (кривая 3). Точка пересечения двух расчетных зависимостей определяет значение расхода газа, при превышении которого кондуктивный режим переходит в конвективный. Точка пересечения соответствует расходу азота 779 л/ч, что отвечает избыточному давлению 0.61 атм (см. рис. 1). Экспериментальное значение границы режима оценивалось по координатам точки пересечения

прямых, соответствующих линейной экстраполяции левой и правой ветвей экспериментальной кривой, и оказалось равным расходу азота 732 л/ч, что соответствует избыточному давлению 0.55 атм (см. рис. 1). На рис. 2 видно, что предложенный метод приводит к полному качественному и хорошему количественному совпадению результатов расчета границы режимов горения с экспериментальными данными. Дополнительным подтверждением применимости предложенного подхода к расчету скорости в конвективном режиме являются эксперименты, в которых менялась проницаемость фильтра на выходной магистрали. Если до изменения проницаемости расходу 1300 л/ч соответствовал перепад давления 1.5 атм, то после замены фильтра перепад составил 2 атм. Однако скорость фронта горения смеси Ti + 0.5C почти не изменилась (50 и 55 мм/с), что подтверждает применимость формулы (6), из которой следует неизменность коэффициента теплообмена и, соответственно, скорости горения в конвективном режиме при постоянстве расхода газа.

ВЫВОДЫ

При горении гранулированной смеси Ti + 0.5C в спутном потоке азота экспериментально обнаружен переход из кондуктивного режима горения в конвективный в области избыточного давления ниже 1 атм.

Показано, что коэффициент межфазового теплообмена, рассчитанный на основе экспериментальных данных, на порядок превышает его теоретическое значение при том же расходе газа.

Предложена простая модель для расчета скорости горения в конвективном режиме, учитывающая зависимость не только от максимальной температуры горения смеси, но и от температуры воспламенения.

На основании сравнения теоретических зависимостей скорости горения от расхода газа в кондуктивном и конвективном режимах определена граница между этими режимами.

По экспериментальной зависимости скорости горения гранулированной смеси Ti + 0.5C от расхода газа рассчитаны объемный расход азота и соответствующее избыточное давление азота, при котором реализуется переход от кондуктивного к конвективному режиму распространения волны горения.

Хорошее совпадение теоретических и экспериментальных значений расхода, при кото-

ром происходит смена режимов горения, подтверждает правильность предложенного метода расчета скорости горения в конвективном режиме.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Мержанов А. Г., Мукасян А. С.** Твердопламенное горение. — М.: Торус Пресс, 2007.
2. **Сеплярский Б. С., Тарасов А. Г., Кочетков Р. А.** Экспериментальное исследование горения «безгазового» гранулированного состава $Ti + 0.5C$ в спутном потоке аргона и азота // Физика горения и взрыва. — 2013. — Т. 49, № 5. — С. 55–63
3. **Сеплярский Б. С., Кочетков Р. А.** Исследование закономерностей горения порошковых и гранулированных составов $Ti + xC$ ($x > 0.5$) в спутном потоке газа // Хим. физика. — 2017. — Т. 36, № 9. — С. 23–31. — DOI: 10.7868/S0207401X17090126.
4. **Алдушин А. П., Мержанов А. Г.** Распространение тепловых волн в гетерогенных средах. — Новосибирск: Наука, 1988. — С. 9–51.
5. **Алдушин А. П.** Теплопроводный и конвективный режимы горения пористых систем при фильтрации теплоносителя // Физика горения и взрыва. — 1990. — Т. 26, № 2. — С. 60–68.
6. **Лыков А. В.** Теория теплопроводности. — М.: Высш. шк., 1967.
7. **Гольдштик М. А.** Процессы переноса в зернистом слое. — Новосибирск: ИТФ СО АН СССР, 1984.
8. **Матрос Ю. Ш.** Нестационарные процессы в каталитических реакторах. — Новосибирск: Наука, 1982.
9. **Kreith F., Black W. Z.** Basic Heat Transfer. — New York: Harper & Row, 1980.

Поступила в редакцию 02.04.2018.

После доработки 03.07.2018.

Принята к публикации 11.07.2018.
